(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 15. September 2005 (15.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2005/085374 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 183/16, C08K 5/00, 3/00, C04B 41/49
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001827
- (22) Internationales Anmeldedatum:

22. Februar 2005 (22.02.2005)

- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 10 2004 011 212.6 4. März 2004 (04.03.2004) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CLARIANT INTERNATIONAL LTD [CH/CH]; Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz (CH).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRAND, Stefan [DE/DE]; Bahnhofstrasse 28, 69493 Hirschberg-Leutershausen (DE). DIERDORF, Andreas [DE/DE]; Usinger Str. 16F, 65719 Hofheim/Ts. (DE). LIEBE, Hubert [DE/DE]; Odenwaldblick 52, 65207 Wiesbaden (DE). WACKER, Andreas [DE/DE]; Karl-Ludwig-Strasse 14, 68165 Mannheim (DE).
- (74) Anwalt: MIKULECKY, Klaus; Clariant GmbH, Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

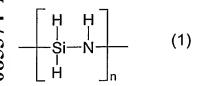
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW,
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- (54) Title: PERHYDROPOLYSILAZANE- CONTAINING COATINGS FOR METAL AND POLYMER SURFACES
- (54) Bezeichnung: PERHYDROPOLYSILAZANE ENTHALTENDE BESCHICHTUNGEN FÜR METALL- UND POLYMEROBERFLÄCHEN



(57) Abstract: The invention relates to a surface coating comprises at least one type of perhydropolyzane of formula (1), wherein n is an integer number of a value such that the perhydropolyzane number average molecular weight ranges from 150 to 150,000 g/mol, a solvent and a catalyst and, possibly one or several Co binding agents. The hardened coating has a thickness at least of 1 micrometer, preferably ranging from 2 to 20 micrometers. The inventive coating containing at least one type of perhydropolyzane is suitable for protecting rims, in particular aluminium rims.

(57) Zusammenfassung: Beschichtung für Oberflächen, enthaltend mindestens ein Perhydropolysilazan der Formel (I) wobei es sich bei n um eine ganze Zahl handelt und n so bemessen ist, dass das Perhydropolysilazan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150 bis 150.000 g/mol aufweist, ein Lösemittel und einen Katalysator und gegebenenfalls ein oder mehrere Co-Bindemittel. Die gehärtete Beschichtung weist eine Dicke von mindestens 1 Mikrometer, bevorzugt 2 bis 20 Mikrometer auf. Sie ist insbesondere geeignet als Schutzbeschichtung für Felgen, insbesondere für Aluminiumfelgen.

WO 2005/085374 PCT/EP2005/001827

Beschreibung

Perhydropolysilazane enthaltende Beschichtungen für Metall- und Polymeroberflächen

5

Die vorliegende Erfindung betrifft die Beschichtung auf Perhydropolysilazanbasis zur Herstellung einer leicht zu reinigenden Schutzbeschichtung für Metall- oder Kunststoffoberflächen. Besonders gute Eigenschaften zeigt die Beschichtung als Schutzbeschichtung für Felgen, insbesondere Aluminiumfelgen.

10

15

20

25

30

Der Einsatz von Aluminiumfelgen im Automobilbau hat in den vergangenen Jahren stark zugenommen. Zum einen bieten die leichteren Aluminiumfelgen gegenüber Stahlfelgen Gewichtsvorteile und ermöglichen damit Kraftstoffeinsparungen, der wesentliche Aspekt ist aber, dass Aluminiumfelgen vor allem aus optischen Gründen eingesetzt werden, da diese dem Fahrzeug ein hochwertiges und edles Aussehen verleihen.

Ein Nachteil der Aluminiumfelgen ist vor allem deren Anfälligkeit gegenüber Korrosion und ihre Neigung zur Verschmutzung. Außerdem fallen Kratzer auf der glänzenden Oberfläche einer Aluminiumfelge deutlich stärker auf als auf einer Stahlfelge. Aluminiumfelgen werden daher am Ende des Fertigungsprozesses mit einer Beschichtung versehen, die in der Regel aus einer Vorbehandlung des Aluminiums (Chromatierung oder chromatfrei), einer Grundierung, aus einem pigmentierten Basislack und zuletzt einer Klarlackschicht besteht. Diese aufwendige Beschichtung ist notwendig, um einen ausreichenden Korrosionsschutz zu gewährleisten. Trotz der Lackierung bereitet die Korrosion Probleme, z.B. durch die Verwendung von Streusalz im Winter. Schließlich frisst sich Bremsstaub, der sich auf der Aluminiumfelge niederschlägt mit der Zeit ebenfalls in die Lackierung hinein und lässt sich nicht mehr entfernen. Darüber hinaus kommt es bei der Benutzung von Schneeketten leicht zum Verkratzen der Aluminiumfelgen. Eine weitere Ursache für Kratzer ist die Reinigung der Aluminiumfelgen mit abrasiven Mitteln, wie Bürsten oder Spülschwämmen. Zunehmend größere Verbreitung finden auch sogenannte polierte oder

glanzgedrehte Aluminiumfelgen, deren Oberfläche aus einer optisch ansprechenden, glänzenden Oberfläche aus reinem Aluminium besteht, die lediglich von einer dünnen Klarlackschicht geschützt ist, um den natürlichen Glanz des Aluminiums zu erhalten. Bei dieser Art von Felgen ist der Korrosionsschutz durch die dünne Klarlackschicht, die außerdem für das menschliche Auge möglichst nicht erkennbar sein soll, nur sehr schwer zu bewerkstelligen.

5

10

15

20

25

WO 02/088269A1 beschreibt die Verwendung einer Perhydropolysilazanlösung zur Herstellung hydrophiler, schmutzabweisender Oberflächen. Dort ist unter anderem auch die Verwendung im Automobilbereich (auf der Karosserie und den Felgen) beschrieben, wobei Perhydropolysilazanlösungen mit einem Gewichtsanteil von 0,3 bis 2 % empfohlen werden. In Beispiel 1 wird dabei eine stark verdünnte Lösung mit einem Gewichtsanteil von lediglich 0,5 % Perhydropolysilazan verwendet, mit der eine sehr dünne Beschichtung von ca. 0,2 Mikrometer Schichtdicke auf Stahl erhalten wird.

Eine solch dünne Beschichtung ist zum einen nicht geeignet, das Verkratzen der Lackoberfläche zu verhindern und außerdem nicht in der Lage, einen ausreichenden Korrosionsschutz zu gewährleisten, sowie das Einfressen von Bremsstaub zu unterbinden. Darüber hinaus reicht die dünne Schicht nicht aus, um die relativ inhomogene Klarlackschicht zu nivellieren und eine wirklich glatte, glasartige Oberfläche zu erhalten, die sich leicht reinigen lässt.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, eine Beschichtung zu entwickeln, mit der es möglich ist, Felgen mit einer harten, kratzfesten Beschichtung zu versehen, die sich leichter reinigen lässt und die Aluminiumfelge vor Korrosion und vor dem Einfressen von Bremsstaub schützt.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass man mit einer
Perhydropolysilazanlösung ausreichend dicke Schutzschichten erzeugen kann, die die Felge vor Korrosion, Verkratzung und Einfressen des Bremsstaubes schützen und außerdem eine leichtere Reinigung der Felge ermöglichen.

Gegenstand der Erfindung ist daher eine Beschichtung für Oberflächen, insbesondere für Metall- und Polymeroberflächen, enthaltend mindestens Perhydropolysilazan der Formel 1

$$\begin{bmatrix}
H & H \\
- & I \\
Si - N
\end{bmatrix}$$
(1)

5

10

15

20

25

worin es sich bei n um eine ganze Zahl handelt und n so bemessen ist, dass das Polysilazan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150 bis 150.000 g/mol aufweist, sowie ein Lösemittel und einen Katalysator und gegebenenfalls ein oder mehrere Co-Bindemittel. Die erfindungsgemäße Beschichtung eignet sich insbesondere zur Herstellung einer leicht zu reinigenden Schutzbeschichtung auf Felgen, insbesondere Aluminiumfelgen.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der obengenannten Beschichtung enthaltend mindestens ein Perhydropolysilazans der Formel 1 in einer Formulierung, die neben dem Perhydropolysilazan, dem Lösemittel und dem Katalysator als zusätzlichen Bestandteil ein Co-Bindemittel enthält, wodurch die Flexibilität des Perhydropolysilazans weiter erhöht wird, ohne dass die Eigenschaften wie die hohe Kratzfestigkeit, Korrosionsschutzwirkung und die kratzbeständige Oberfläche verloren gehen, zur Herstellung einer leicht zu reinigenden Schutzbeschichtung auf Felgen, insbesondere Aluminiumfelgen. Die gehärtete Beschichtung weist vorzugsweise eine Dicke von mindestens 1 Mikrometer, bevorzugt 2 bis 20 Mikrometer, besonders bevorzugt 3 bis 10 Mikrometer auf und gewährleistet einen ausreichenden Schutz vor Korrosion, Verkratzung und dem Einfressen von Bremsstaub auf der Felge und wodurch die Felgen außerdem noch leichter zu reinigen sind.

Bei dem Co-Bindemittel kann es sich entweder um ein Organopolysilazan der Formel 2 handeln,

$$-(SiR'R''-NR''')_{n}$$
- (2)

wobei R', R", R" gleich oder unterschiedlich sein können und es sich entweder um Wasserstoff oder organische Reste handelt, mit der Maßgabe, dass R', R" und R" nicht gleichzeitig Wasserstoff sein dürfen und worin n so bemessen ist, dass das Organopolysilazan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150 bis 150.000 g/mol aufweist

5

10

25

oder um ein anderes Bindemittel unterschiedlichsten Typs, wie es üblicherweise zur Herstellung von Lacken verwendet wird, wie beispielsweise Cellulosederivate, wie z.B. Celluloseacetobutyrat, Polyester oder modifizierte Polyester, Phenol- oder Melaminharze, Acrylate, Epoxide oder Polyisocyanate.

Als Lösemittel für die Perhydropolysilazanformulierung eignen sich besonders organische Lösemittel, die kein Wasser sowie keine reaktiven Gruppen (wie Hydroxyl- oder Amingruppen) enthalten. Dabei handelt es sich beispielsweise um aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe, Ester wie Ethylacetat oder Butylacetat, Ketone wie Aceton oder Methylethylketon, Ether wie Tetrahydrofuran oder Dibutylether, sowie Mono- und __Polyalkylenglykoldialkylether (Glymes) oder Mischungen aus diesen Lösemitteln. Weiterer Bestandteil der Perhydropolysilazanformulierung können Additive, die z.B. Viskosität der Formulierung, Untergrundbenetzung, Filmbildung oder das Ablüftverhalten beeinflussen oder organische sowie anorganische UV-Absorber sein.

Die erfindungsgemäße Beschichtung enthält 1 bis 40 Gew.-% mindestens eines Perhydropolysilazans der Formel (I), insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-%, und 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew.-% eines Katalysators.

Geeignete Katalysatoren sind N-heterozyklische Verbindungen, wie 130 Methylpiperazin, 1-Methylpiperidin, 4,4'-Trimethylendipiperidin, 4,4'-Trimethylen-(1-methylpiperidin), Diazobizyklo-(2,2,2)oktan, cis-2,6-Dimethylpiperazin.

Weitere geeignete Katalysatoren sind Mono-, Di- und Trialkylamine wie Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Phenylamin, Diphenylamin und Triphenylamin, DBU (1,8-Diazabizyklo(5,4,0)-7-undecen), DBN (1,5-Diazabizyklo(4,5,0)-5-nonen), 1,5,9-Triazazyklododekan und 1,4,7-Triazazyklononan.

5

10

15

25

30

Weitere geeignete Katalysatoren sind organische und anorganische Säuren wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Maleinsäure, Stearinsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorsäure und hypochlorige Säure.

Weitere geeignete Katalysatoren sind Metallcarboxylate der allgemeinen Formel (RCOO)nM von gesättigten und ungesättigten, aliphatischen oder alizyklischen C₁-C₂₂ Carbonsäuren und Metallionen wie Ni, Ti, Pt, Rh, Co, Fe, Ru, Os, Pd, Ir, und Al; n ist die Ladung des Metallions.

Weitere geeignete Katalysatoren sind Acetylacetonat-Komplexe von Metallionen wie Ni, Pt. Pd, Al und Rh.

20 Weitere geeignete Katalysatoren sind Metallpulver wie Au, Ag, Pd oder Ni mit einer Partikelgröße von 20 bis 500 nm.

Weitere geeignete Katalysatoren sind Peroxide wie Wasserstoffperoxid, Metallchloride und metallorganische Verbindungen wie Ferrocene und Zirconocene.

Die Beschichtung mit der Polysilazanformulierung kann durch Verfahren erfolgen wie sie üblicherweise in der Lackierung angewendet werden. Dabei kann es sich beispielsweise um Sprühen, Tauchen oder Fluten handeln. Anschließend kann eine thermische Nachbehandlung erfolgen, um die Aushärtung der Beschichtung zu beschleunigen. Je nach verwendeter Perhydropolysilazanformulierung und Katalysator erfolgt die Aushärtung bereits bei Raumtemperatur, kann aber durch Erhitzen beschleunigt werden.

Vor dem Aufbringen der Beschichtung kann zunächst eine Primärschicht aufgebracht werden, um beispielsweise die Haftung zu verbessern.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht auf einer Felge, wobei die gegebenenfalls Co-Bindemittel 5 enthaltende Polysilazanlösung durch geeignete Verfahren wie beispielsweise Sprühen oder Tauchen auf die Felge gebracht und anschließend gehärtet wird. Die gehärtete Beschichtung weist eine Dicke von mindestens 1 Mikrometer, bevorzugt 2 bis 20 Mikrometer, besonders bevorzugt 3 bis 10 Mikrometer auf und gewährleistet einen hervorragenden Schutz der Oberflächen vor Korrosion und 10 Verkratzung. Bei derartig beschichteten Felgen wird ein Einfressen von Bremsstaub verhindert und die Reinigung erheblich erleichtert. Die erfindungsgemäße Beschichtung kann auch auf bereits lackierten Oberflächen, z.B. auf Felgen auf denen bereits Klarlack aufgebracht wurde, um die Felge zusätzlich vor Verkratzen, Korrosion oder dem Einfressen von Bremsstaub zu 15 schützen, aufgebracht werden. Zusätzlich erhöht sich nach dem Aufbringen der Beschichtung der Glanzgrad gegenüber dem Klarlack. Alternativ ist es möglich, auf die Klarlackschicht zu verzichten und die Beschichtung bereits auf den pigmentierten Basislack aufzubringen, was die 20 Einsparung eines Lackierschrittes ermöglicht.

Im Falle von nicht vorlackierten Materialien, wie beispielsweise polierten oder sogenannten glanzgedrehten Aluminiumfelgen kann die Perhydropolysilazanlösung auch als einzige Schutzschicht verwendet werden, die den üblicherweise eingesetzten Klarlack ersetzt.

25

30

Somit ist es möglich eine Schutzschicht zu erzeugen, die eine deutlich geringere Dicke als die herkömmlichen Lackschichten aufweist, verbunden mit einem geringeren Verbrauch an Material und weniger Emission an Lösemitteln, die zusätzlich überlegene Eigenschaften als die herkömmlichen Lacke aufweist.

Grundsätzlich erfolgt die Härtung der Beschichtung aufgrund der hohen Reaktivität des Perhydropolysilazans bereits bei Raumtemperatur und darunter, kann aber

WO 2005/085374 PCT/EP2005/001827

durch Temperaturerhöhung beschleunigt werden. Bevorzugt wird die Beschichtung bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 200°C, insbesondere 25 bis 160°C, vorzugsweise 80 bis 150°C gehärtet. Die maximal mögliche Temperatur zur Härtung hängt im Wesentlichen vom Substrat ab, auf das die Beschichtung aufgebracht wird. Im Falle von Metallen, wie beispielsweise Aluminium können dies höhere Temperaturen, von 180 bis 200°C oder höher sein. Wird die Beschichtung auf eine bereits vorhandene Lackschicht (entweder Basislack oder Klarlack) aufgebracht, empfiehlt es sich bei niedrigerer Temperatur zu arbeiten, so dass es nicht zur Erweichung der unteren Lackschicht kommt, bevorzugt bei 25 bis 160°C, besonders bevorzugt bei 80 bis 150°C.

5

10

15

Des Weiteren hat die Luftfeuchtigkeit einen Einfluss auf die Aushärtung der Beschichtung. Bei höherer Luftfeuchtigkeit findet eine schnellere Aushärtung statt, was von Vorteil sein kann, umgekehrt bringt die Aushärtung in einer Atmosphäre mit nur wenig Luftfeuchtigkeit, beispielsweise in einem Trockenschrank, einen langsamen und gleichmäßigen Härtungsprozess. Daher kann die Aushärtung der erfindungsgemäßen Beschichtung bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 0 bis 100 % erfolgen.

Dem Beschichten mit der Perhydropolysilazanformulierung kann eine weitere Nachbehandlung folgen, mit der die Oberflächenenergie der Beschichtung angepasst wird. Damit können entweder hydrophile oder hydrophobe Oberflächen erzeugt werden, die die Beschmutzungsneigung beeinflussen.

Beispiele

Bei den verwendeten Perhydropolysilazanen handelt es sich um Produkte der Fa. Clariant Japan K.K. Die mittlere Molmasse des Perhydropolysilazans beträgt ca.

- 2000 g/mol. Bei NP110-20 handelt es sich um eine 20 %ige Perhydropolysilazanlösung in Xylol, die 4,4'-Trimethylenbis-(1-methylpiperidin) als Katalysator enthält. Bei NL120A-20 handelt es sich um eine 20 %ige Perhydropolysilazanlösung in Dibutylether, die Palladiumpropionat als Katalysator enthält. Bei NP 140-005 handelt es sich um eine 0,5 %ige
- Perhydropolysilazanlösung in Xylol und Pegasol AN 45, die 4,4'-Trimethylen-bis-(1-methylpiperidin) als Katalysator enthält. In den folgenden Beispielen sind Teile und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen.
- Bei den Aluminiumfelgen handelt es sich um handelsübliche Aluminiumfelgen, wie sie über den Autozubehörhandel bezogen werden können, um Teile dieser Felgen, die durch Zersägen ganzer Felgen erhalten wurden oder um Testbleche bestehend aus geeignetem Material.
- Die Beschichtung wurde entweder durch Sprühen mit einer handelsüblichen Lackierpistole oder durch Tauchen in einer handelsüblichen Tauchapparatur 20 durchgeführt.

Vergleichsbeispiel 1

Ein nicht-vorbehandeltes Aluminiumblech der Legierung AlMgSi 0,5 wird mit einer 0,5 %igen Perhydropolysilazanlösung NP 140-005 (Clariant Japan) durch Sprühen beschichtet. Zum Aushärten der Beschichtung wird 5 Tage bei Raumtemperatur und gewöhnlicher Luftfeuchtigkeit belassen, bevor Tests durchgeführt werden. Es resultiert eine Beschichtung mit einer Schichtdicke von 0,2 μm.

30 Beispiel 1 (Beschichtung einer Aluminiumfelge durch Sprühen)

Eine handelsübliche Aluminiumfelge, wie sie im Automobilzubehörhandel bezogen werden kann, wird mit einer Lösung bestehend aus 97 Teilen 20 %iger

Perhydropolysilazanlösung NP110-20 (Clariant Japan), 2,4 Teilen Tego Protect 5001 (Tego Chemie), 0,5 Teilen Byk 411 sowie 0,1 Teilen Byk 333 (Byk-Chemie) durch Sprühen beschichtet. Anschließend wird für ca. 10 min an der Luft abgelüftet und danach für 60 min bei 80°C getrocknet. Es resultiert eine klare, transparente und rissfreie Beschichtung auf der Oberfläche. Der Glanzgrad der beschichteten Felge hat dabei im Vergleich zur unbeschichteten Felge um 5 Glanzeinheiten zugenommen.

Beispiel 2 (Beschichtung eines lackierten Bleches mit Basislack und Klarlack durch 10 Tauchen)

Ein lackiertes Aluminiumblech, das mit einer handelsüblichen pigmentierten Basislack und einem Klarlack versehen ist, wird in eine Tauchapparatur, die mit einer Lösung bestehend aus 97 Teilen 20 %iger Perhydropolysilazanlösung NP110-20 (Clariant Japan), 2,4 Teilen Tego Protect 5001 (Tego Chemie), 0,5 Teilen Byk 411 sowie 0,1 Teilen Byk 333 (Byk-Chemie) gefüllt ist, getaucht und mit einer Geschwindigkeit von 120 cm/min herausgezogen. Anschließend wird ca. 10 min an der Luft abgelüftet und für 60 min bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Es resultiert eine klare, transparente und rissfreie Beschichtung.

20

25

15

5

Beispiel 3 (Beschichtung eines polierten Aluminiumbleches durch Sprühen)

Ein poliertes Aluminiumblech wird mit einer 20 %igen Perhydropolysilazanlösung NL110A-20 (Clariant Japan) durch Sprühen beschichtet. Anschließend wird für ca. 10 min an der Luft abgelüftet und danach 60 min bei 130°C getrocknet. Es resultiert eine klare, transparente, rissfreie Beschichtung.

Beispiel 4 (Beschichtung eines polierten Aluminiumbleches durch Tauchen)

Ein poliertes Aluminiumblech wird in eine Tauchapparatur, die mit einer 20 %igen Perhydropolysilazanlösung NL110A-20 (Clariant Japan) gefüllt ist, getaucht und mit einer Geschwindigkeit von 120 cm/min herausgezogen. Anschließend wird ca.

10 min an der Luft abgelüftet und für 60 min bei 180°C im Trockenschrank

getrocknet. Es resultiert eine klare, transparente und rissfreie Beschichtung.

Beispiel 5 (Beschichtung eines polierten Aluminiumbleches durch Sprühen)

Ein poliertes Aluminiumblech wird mit einer Lösung bestehend aus 100 Teilen 20 %iger Perhydropolysilazanlösung NL110A-20 (Clariant Japan) und 3,5 Teilen Polymethylpolysilazan durch Sprühen beschichtet. Anschließend wird für ca. 10 min an der Luft abgelüftet und danach 60 min bei 130°C getrocknet. Es resultiert eine klare, transparente, rissfreie Beschichtung.

10

15

20

Beispiel 6 (Korrosionstest)

Ein nicht-vorbehandeltes Aluminiumblech der Legierung AlMgSi 0,5 wird mit einer 20 %igen Perhydropolysilazanlösung NP110-20 (Clariant Japan) durch Sprühen beschichtet. Anschließend wird für ca. 10 min an der Luft abgelüftet und 60 min bei 130°C getrocknet. Es resultiert eine klare, transparente, rissfreie Beschichtung mit einer Schichtstärke von 2.6 μm. Mehrere auf diese Weise erhaltene Bleche werden einem Salzsprühnebeltest nach ISO 7253 sowie einem Kondenswassertest nach ISO 6270 unterzogen. Dabei zeigen sich nach 1000 h weder im Salzsprühnebeltest noch im Kondenswassertest Spuren von Korrosion, während ein nichtbeschichtetes Vergleichsblech stark korrodiert ist. Das beschichtete Blech aus Vergleichsbeispiel 1 weist deutliche Korrosionsspuren aus.

Beispiel 7 (Schmutzabweisende Wirkung)

25

30

Eine beschichtete Aluminiumfelge aus Beispiel 1 wird an einem handelsüblichen PKW auf die Vorderachse montiert. Auf der anderen Seite befindet sich eine Felge gleichen Typs, die nicht mit der zusätzlichen erfindungsgemäßen Beschichtung versehen ist. Anschließend wird der PKW mehrere tausend Kilometer unter Alltagsbedingungen gefahren. Während dieser Zeit wird die Verschmutzungsneigung der Felgen regelmäßig geprüft. Dabei zeigt sich, dass die beschichtete Felge wesentlich sauberer ist, als die unbeschichtete Vergleichsfelge. Beim Versuch, die Felgen zu reinigen, kann auf der beschichteten Felge der

Schmutz mit einem Papiertuch oder mit einem Wasserstrahl einfach entfernt werden, während dies auf der unbeschichteten Felge nicht gelingt. Ein Einfressen von Bremsstaub wird auf der beschichteten Felge nicht beobachtet, während auf der unbeschichteten Felge mit der Zeit schwarze Flecken beobachtet werden, die auch durch Reinigung nur sehr schwer oder gar nicht mehr entfernt werden können.

Beispiel 8 (Bestimmung der Kratzfestigkeit)

Die Bestimmung der Kratzfestigkeit erfolgt durch mehrfache Belastung (fünf Doppelhübe) mit einer Stahlwolle vom Typ 00 und einer Kraft von 3 N. Dabei erfolgt die Bewertung der Verkratzung visuell nach folgender Skala: sehr gut (keine Kratzer), gut (wenige Kratzer), befriedigend (deutliche Kratzer), ausreichend (stark verkratzt) und mangelhaft (sehr stark verkratzt).

15

5

Beispiel	Kratzfestigkeit
Vergleichsbeispiel 1	befriedigend
1	sehr gut
2	gut
3	sehr gut
4	sehr gut
5	sehr gut
Vergleich (unbeschichtete Felge)	ausreichend

Patentansprüche

 Beschichtung für Oberflächen, enthaltend mindestens ein Perhydropolysilazan der Formel 1

$$\begin{bmatrix}
H & H \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & H
\end{bmatrix}$$
(1)

5

10

wobei es sich bei n um eine ganze Zahl handelt und n so bemessen ist, dass das Perhydropolysilazan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150 bis 150.000 g/mol aufweist, ein Lösemittel und einen Katalysator und gegebenenfalls ein oder mehrere Co-Bindemittel.

2. Beschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Co-Bindemittel ein Organopolysilazan der Formel 2 ist,

4 =	-(SiR'R"-NR"") _n -	(2)	
15	-(3)KK-NK) _n -	(2)	

wobei R', R", R" gleich oder unterschiedlich sein können und es sich entweder um Wasserstoff oder gegebenenfalls substituierte organische Reste handelt, mit der Maßgabe, dass R', R" und R" nicht gleichzeitig Wasserstoff sein dürfen und wobei n so bemessen ist, dass das Organopolysilazan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150 bis 150.000 g/mol aufweist, mit der Maßgabe, dass der Massenanteil des Organopolysilazans bezogen auf das Perhydropolysilazan mindestens 1 % und höchstens 100 %, bevorzugt 10 bis 70 %, besonders bevorzugt 15 bis 50 % beträgt.

25

30

20

3. Beschichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese ein Co-Bindemittel enthält, wie sie üblicherweise zur Herstellung von Lacken verwendet werden, mit der Maßgabe, dass der Massenanteil des Co-Bindemittels bezogen auf das Perhydropolysilazan mindestens 1 % und höchstens 100 %, bevorzugt 10 bis 70 %, besonders bevorzugt 20 bis 50 % beträgt.

- 4. Beschichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Co-Bindemittel ein Cellulosederivate, ein Polyester oder modifizierter Polyester, ein Phenol- oder Melaminharz, ein Acrylat, Epoxid oder Polyisocyanat ist.
- 5 Beschichtung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese 1 bis 40 Gew.-% eines Perhydropolysilazans der Formel (I), bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% enthält.
- 10 6. Beschichtung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese 0,001 bis 5 Gew.-% eines Katalysators enthält.
- 7. Beschichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator eine N-heterocyclische Verbindung, ein Mono-, Di- oder Trialkylamin, eine organische oder anorganische Säure, ein Peroxid, ein Metallcarboxylat, ein Acetylacetonatkomplex oder ein Metallpulver oder eine metallorganische Verbindung ist.
- 20 8. Verwendung einer Beschichtung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 als Schutzbeschichtung für Oberflächen.
 - 9. Verwendung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Metall- oder Polymeroberflächen handelt.
 - 10. Verwendung gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die gehärtete Beschichtung eine Dicke von mindestens 1 Mikrometer, bevorzugt 2 bis 20 Mikrometer, besonders bevorzugt 3 bis 10 Mikrometer aufweist.
- 30 11. Verwendung gemäß mindestens einer der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine Schutzbeschichtung auf Felgen, insbesondere Aluminiumfelgen, handelt.

25

12. Verfahren zur Herstellung einer Schutzbeschichtung auf gegebenenfalls bereits lackierten Metall- oder Kunststoffoberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass eine Beschichtung gemäß mindestens einer der Ansprüche 1 bis 7 auf die Oberfläche aufgebracht und anschließend bei einer Temperatur von 10 bis 200°C, bevorzugt bei 25 bis 160°C, besonders bevorzugt bei 80 bis 150°C gehärtet wird.

5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PC1/EP2005/001827

		PC1/EP200	5/001827
A. CLASSII IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER C09D183/16 C08K5/00 C08K3/00	C04B41/49	
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classifica	ation and IPC	
	SEARCHED		
Minimum do IPC 7	ocumentation searched (classification system followed by classification CO9D CO8K CO4B H01L CO8L	on symbols)	
Documentat	lion searched other than minimum documentation to the extent that s	uch documents are included in the fields se	earched
	ata base consulted during the international search (name of data bas ternal, WPI Data, PAJ	se and, where practical, search terms used	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	evant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/164113 A1 (SUZUKI TADASHI 4 September 2003 (2003-09-04) cited in the application paragraphs '0007!, '0018!, '002 '0025!, '0027!, '0036!; example		1–12
X	EP 0 899 091 A (ASAHI GLASS COMPANY LTD) 3 March 1999 (1999-03-03) examples 6,41		1–12
A	EP 0 825 231 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD) 25 February 1998 (1998-02-25) examples 9-12		2–12
X	EP 0 781 815 A (TONEN CORPORATION 2 July 1997 (1997-07-02) page 30, line 15; examples 1,3-13		1–12
Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are listed i	in annex.
"A" docume consider earlier filling of which citation docume other "P" docume ther	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance document but published on or after the International date ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) lent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ent published prior to the international filing date but han the priority date claimed	"Y" later document published after the Interpretation or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the invention "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the document of particular relevance; the cannot be considered to involve an indocument is combined with one or ments, such combination being obvious the art. "&" document member of the same patent	the application but early underlying the claimed invention to considered to coment is taken alone claimed invention ventive step when the one other such docuus to a person skilled
	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	rch report
	28 April 2005	12/05/2005 Authorized officer	
ivallie and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Kolitz, R	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Interplonal Application No
PCT/EP2005/001827

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 2003164113	A1 04-09-2003	BR CA CN EP WO	0205105 A 2415288 A1 1462301 A 1398359 A1 02088269 A1	17-06-2003 07-11-2002 17-12-2003 17-03-2004 07-11-2002
EP 0899091	A 03-03-1999	JP DE DE EP JP JP JP	11268201 A 69819257 D1 69819257 T2 0899091 A2 11240103 A 11240104 A 11309805 A 6383641 B1	05-10-1999 04-12-2003 05-08-2004 03-03-1999 07-09-1999 07-09-1999 09-11-1999 07-05-2002
EP 0825231	A 25-02-1998	DE DE EP JP US	69703770 D1 69703770 T2 0825231 A2 10140087 A 5885654 A	01-02-2001 12-07-2001 25-02-1998 26-05-1998 23-03-1999
EP 0781815	A 02-07-1997	JP JP JP EP US WO TW	9031333 A 9157544 A 9183663 A 0781815 A1 5922411 A 9703131 A1 589356 B	04-02-1997 17-06-1997 15-07-1997 02-07-1997 13-07-1999 30-01-1997 01-06-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/001827

A. KLASSII IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C09D183/16 C08K5/00 C08K3/00	C04B41/49	
Nach der Int	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass	sifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol	9)	
IPK 7	CO9D CO8K CO4B HO1L CO8L		
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow	veit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
redicionici	to about their fair minimum production generalized and their fair fair fair fair fair fair fair fa		
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ame der Datenbank und evtl. verwendete S	Guchbegriffe)
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kalegorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Х	US 2003/164113 A1 (SUZUKI TADASHI 4. September 2003 (2003-09-04) in der Anmeldung erwähnt)	1–12
	Absätze '0007!, '0018!, '0024!, '0027!, '0036!; Beispiele 1,2	'0025!,	
х	EP 0 899 091 A (ASAHI GLASS COMPA 3. März 1999 (1999-03-03) Beispiele 6,41	NY LTD)	1–12
A	EP 0 825 231 A (TOKYO OHKA KOGYO 25. Februar 1998 (1998-02-25) Beispiele 9-12	CO., LTD)	2–12
Х	EP 0 781 815 A (TONEN CORPORATION 2. Juli 1997 (1997-07-02))	1-12
	Seite 30, Zeile 15; Beispiele 1,3	-13,16-59	
	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
"A" Veröffe aber r	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Anmeldung nicht kollidiert, sondern nu Erfindung zugrundellegenden Prinzips Theorie angegeben ist	t worden ist und mit der r zum Verständnis des der
Anme "L" Veröffe	ldedatum veröffentlicht worden ist	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedet kann allein aufgrund dieser Veröffentlic erfinderischer Tätigkeit beruhend betra	chung nicht als neu oder auf achtet werden
soll of ausge "O" Veröffe	en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie sführt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,	kann nicht als auf erfinderischer Tätigk werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in	keit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und
"P" Veröffe	3enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht enllichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	diese Verbindung für einen Fachmann *&" Veröffentlichung, die Mitglied derselber	_
Datum des	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	cherchenberichts
2	28. April 2005	12/05/2005	
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter	
	NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Kolitz, R	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intermenales Aklenzeichen
PCT/EP2005/001827

lm Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2003164113 A1	04-09-2003	BR CA CN EP WO	0205105 A 2415288 A1 1462301 A 1398359 A1 02088269 A1	17-06-2003 07-11-2002 17-12-2003 17-03-2004 07-11-2002
EP 0899091 A	03-03-1999	JP DE DE EP JP JP JP	11268201 A 69819257 D1 69819257 T2 0899091 A2 11240103 A 11240104 A 11309805 A 6383641 B1	05-10-1999 04-12-2003 05-08-2004 03-03-1999 07-09-1999 07-09-1999 09-11-1999 07-05-2002
EP 0825231 A	25-02-1998	DE DE EP JP US	69703770 D1 69703770 T2 0825231 A2 10140087 A 5885654 A	01-02-2001 12-07-2001 25-02-1998 26-05-1998 23-03-1999
EP 0781815 A	02-07-1997	JP JP JP EP US WO TW	9031333 A 9157544 A 9183663 A 0781815 A1 5922411 A 9703131 A1 589356 B	04-02-1997 17-06-1997 15-07-1997 02-07-1997 13-07-1999 30-01-1997 01-06-2004